

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
21 juin 2001 (21.06.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/44349 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: C08G 77/08

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/03518

(22) Date de dépôt international:
14 décembre 2000 (14.12.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
99 16012 17 décembre 1999 (17.12.1999) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*): RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408
Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*): BOR-
DONE, Christian [FR/FR]; 35, rue du Mont-Cindre,

F-69140 Rillieux-La-Pape (FR). DESMURS, Jean-Roger
[FR/FR]; La Jonquière - Route de Ternay, F-69360
Communay (FR). GHOSEZ, Léon [BE/BE]; avenue des
Chênes 18, B-1435 Mont-Saint-Guibert (BE). MARTINS,
José [PT/FR]; 875, Avenue Victor Hugo, F-69140 Rillieux
La Pape (FR). MIGNANI, Gérard [FR/FR]; 2, avenue
des Frères Lumière, F-69008 Lyon (FR).

(74) Mandataire: TROLLET, Maurice; Rhodia Services,
Direction de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches
de Lyon, BP 62, 69192 Saint-Fons (FR).

(81) États désignés (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (*régional*): brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING POLYORGANOSILOXANES BY POLYMERISATION CATALYSED BY A
CATALYTIC SYSTEM BASED OF TRIFLIC ACID OR TRIFLIC ACID DERIVATIVES

(54) Titre: PROCEDE DE PREPARATION DE POLYORGANOSILOXANES PAR POLYMERISATION CATALYSEE PAR UN
SYSTEME CATALYTIQUE A BASE D'ACIDE TRIFLIQUE OU DE DERIVES DE L'ACIDE TRIFLIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing polyorganosiloxanes (POS) by (a) condensation polymerisation of monosilanes and/or acyclic siloxanes bearing reactive Si-OR units with R = H, or alkyl, or by (b) redistribution/ condensation polymerisation of siloxane compounds based on cyclosiloxanes and/or acyclic siloxanes capable of bearing reactive Si-OR units such as defined above, Si-H or Si-alkenyl units, in the presence of an acid catalyst. Said method is characterised in that it consists in using at least a catalyst of the following formula (I) $(C_mF_{2m+1}SO_2)_nA$ wherein: m is an integer not less than 1; n is an integer equal to 1 or 2 and A represents OH, NH₂ or NH with: (i) n = 1 and A = OH or (ii) n = 1 and A = NH₂ or (iii) n = 2 and A = NH; provided that, when said catalyst corresponds to formula (I) (i), it is brought in the presence of an inert support in mass amount QM, expressed in weight % relative to the total mass (a) of monosilanes and/or acyclic siloxanes or (b) of the initial siloxane compounds, which is not more than 1.5. The invention also concerns a catalyst for use in the preparation of POS by said process (a) or (b) consisting of at least a compound selected among the compound of formula I(ii), the compound of formula I(iii) and mixtures thereof.

(57) Abrégé: La présente invention concerne un procédé de préparation de polyorganosiloxanes (POS) par (a) polycondensation de monosilanes et/ou de siloxanes acycliques porteurs de motifs réactifs Si-OR avec R = H ou alkyle, ou par (b) redistribution/polycondensation de composés siloxanes à base de cyclosiloxanes et/ou de siloxanes acycliques qui peuvent porter des motifs réactifs Si-OR tels que définis supra, Si-H ou Si-alcényle, en présence d'un catalyseur acide, ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on met en uvre au moins un catalyseur de formule suivante (I): $(C_mF_{2m+1}SO_2)_nA$ dans laquelle: m est un entier supérieur ou égal à 1; n est un entier égal à 1 ou 2 et A représente OH, NH₂ ou NH avec: (i) n = 1 et A = OH ou (ii) n = 1 et A = NH₂ ou (iii) n = 2 et A = NH; avec la condition selon laquelle, quand ce catalyseur correspond à la formule I (i), il est mis en présence d'un support inerte en quantité massique QM, exprimée en % en poids par rapport à la masse totale (a) des monosilanes et/ou siloxanes acycliques ou (b) des composés siloxanes de départ, qui est égale ou inférieure à 1,5. La présente invention concerne encore un catalyseur utile pour la préparation de POS par la voie (a) ou (b) précitée consistant dans au moins un composé choisi parmi le composé de formule I(ii), le composé de formule I(iii) et leurs mélanges.



MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

PROCEDE DE PREPARATION DE POLYORGANOSILOXANES PAR
POLYMERISATION CATALYSEE PAR UN SYSTEME CATALYTIQUE A BASE
D'ACIDE TRIFLIQUE OU DE DERIVES DE L'ACIDE TRIFLIQUE

5 Le domaine de l'invention est celui de l'élaboration de silicones ou polyorganosiloxanes, ci-après désignés par POS. L'élaboration de silicones peut se faire notamment via la polymérisation par ouverture de cycles d'oligosiloxanes cycliques (polymérisation par redistribution) ou bien encore par polycondensation de motifs silanols SiOH portés par des silanes, des oligoorganosiloxanes ou des polyorganosiloxanes. Les
10 motifs SiOH impliqués dans la polycondensation peuvent être issus de l'hydrolyse de motifs alcoxy SiOR avec R = alkyle.

Les réactions de polymérisation par polycondensation auxquelles on s'intéresse dans le cadre de l'invention sont plus spécialement celles dont la catalyse est assurée par des systèmes catalytiques acides. Ainsi, selon un autre de ses aspects, l'invention vise
15 également des systèmes catalytiques acides comprenant des dérivés de l'acide triflique.

On connaît déjà depuis longtemps de nombreux procédés de fabrication d'huiles ou de gommes polydiorganosiloxanes, par catalyse acide ou basique, hétérogène ou homogène, à partir d'oligomères cycliques ou acycliques dénommés oligoorganosiloxanes (OOS). (voir l'ouvrage de WALTER NOLL, Chemistry and Technology of silicon ;
20 Editions 1968 en langue anglaise ACADEMIC PRESS, pages 209 à 218).

Ces procédés conduisent à des huiles ou à des gommes qui sont, en particulier, les constituants de base de compositions polydiorganosiloxanes mono -ou bicomposantes. durcissant en élastomères en présence d'un trop large catalyseur, à chaud ou à température ambiante.

25 Les produits de départ de ces polymérisations peuvent comprendre : des silanols $R_2Si(OH)_2$ ou des OOS à extrémités silanol issus de l'hydrolyse des chlorosilanes (R_2SiCl_2) ; des silanes hydroxylés ou des OOS hydroxylés issus de l'hydrolyse de silanes alcoxylés ou d'OOS alcoxylés ; des polyorganosiloxanes à extrémités silanol ; ou bien encore des cyclosiloxanes qui subissent une ouverture de cycle, puis une redistribution et
30 une polymérisation.

S'agissant des monomères cycliques, la polymérisation anionique (catalyse basique) a été largement utilisée pour la préparation de POS. Même si cette polymérisation anionique produit parfois de bons rendements, la polymérisation cationique de cyclosiloxanes s'est avérée plus avantageuse et s'est imposée. La catalyse acide permet
35 ainsi d'avoir des réactions à température ambiante. De plus, la polymérisation cationique peut être réalisée sur des monomères cyclosiloxanes porteurs de groupements fonctionnels, par exemple SiH ou $SiCH_2Cl$, qui ne sont pas compatibles avec les conditions des procédés anioniques.

En tout état de cause, la polymérisation par ouverture de cycles de cyclosiloxanes à l'aide de systèmes catalytiques acides est très courante dans les laboratoires et dans l'industrie. Il n'en demeure pas moins que les mécanismes qui régissent ce type de polymérisation restent complexes et ne sont pas toujours totalement maîtrisés.

5 La littérature comporte de nombreuses études dans lesquelles les produits de départ ou monomères de polymérisation sont l'hexaméthylcyclotrisiloxane (D3) ou l'octaméthylcyclotétrasiloxane (D4). Ces polymérisations sont initiées par des acides protoniques forts tels que H_2SO_4 , $HClO_4$ ou par des acides de LEWIS. Parmi ces derniers, l'acide trifluorométhane sulfonique (ou acide triflique, représenté par
10 l'abréviation TFOH) a été largement étudié.

C'est ainsi que le brevet américain US-A-2 961 245 décrit la polymérisation en masse par ouverture de cycles de cyclotrisiloxane à radicaux hydrocarbonés fluorés, en présence d'acide perfluoroalcanesulfonique (par exemple TFOH ou ses dérivés), et d'organosiloxanes linéaires à extrémités triorganosilyle (essentiellement
15 l'hexaméthylidisiloxane M2) utilisés comme agent bloqueur de chaîne. On obtient ainsi, après dévolatilisation, une huile silicone fluorée dont la viscosité est essentiellement réglée par le rapport de M2/D3. Le catalyseur est éventuellement éliminé par distillation ou lavage.

Dans le procédé de préparation de polydiorganosiloxanes à extrémités silanol selon
20 le brevet EP-B1-0 292 407, on polycondense en masse un oligomère polydiméthylsiloxane à extrémités silanol, de viscosité 100 mPa.s à 25° C, sous pression réduite, à 110° C et en présence de TFOH. L'eau formée est éliminée et on arrête la polycondensation par addition d'un polysilazane tel que l'hexaméthylcyclotrisilazane. Ce produit permet de neutraliser l'effet du catalyseur TFOH.

25 Le brevet britannique GB-A-1 325 654 enseigne la polymérisation, en présence d'un acide perfluoroalcanesulfonique (par exemple TFOH) et de silice, de polysiloxanes cycliques D3 et D4, éventuellement en mélange avec des diorganopolysiloxanes linéaires bloqueurs de chaîne de type M2. En fin de réaction, le catalyseur peut être neutralisé par l'hexaméthylidisilazane.

30 Le brevet européen EP-B1-0 133 975 décrit la polycondensation en milieu solvant de POS linéaires et ramifiés à fonctions silanol, avec un système catalytique comprenant des dérivés de l'acide triflique.

Plus récemment, des systèmes catalytiques à base de dérivés de l'acide triflique ou de ses homologues ont été mis en oeuvre dans la polymérisation de monomères
35 cyclosiloxanes. Les dérivés d'acide triflique considérés sont plus spécialement ceux contenant des substituants fluor. A titre d'exemple d'acide perfluoroalcanesulfonique ou dérivé connu on peut citer : $C_nF_{2n+1}SO_3H$, le triméthylsilylester de l'acide triflique ($CF_3SO_3SiMe_3$: TMST), ou le benzyldiméthylsilylester de l'acide triflique (BDMST),

associé avec un piège à proton sélectif (par exemple triéthylamine, tri-N-butylamine, pyridine) ou bien encore un sel d'ammonium quaternaire de l'acide triflique tel que $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$. Les documents JP-A- 03/292 329, JP-A- 01/000 125, JP-A- 62/050 531 et US-A- 4 929 691 concernent des catalyseurs de type $\text{C}_n\text{F}_{2n+1} \text{SO}_3\text{H}$.

5 Le brevet US-A- 5.696 219 concerne un procédé de préparation de polysiloxanes à partir de cyclosiloxanes, fonctionnalisés par des groupes fluoroalkyle, selon une polymérisation par ouverture de cycle en l'absence de système catalytique acide. En l'occurrence, le système catalytique comprend des silylesters d'acide triflique et, en particulier, le triméthylsilylester d'acide triflique $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ associé à une base de
10 LEWIS, agissant en tant que piège à proton, la 2,6-ditertiobutylpyridine. Sans cette base aminée, la polymérisation ne se réalise pas. Cette base aminée peut être remplacée par un sel d'acide triflique tel que le tétrabutylammoniumtriflate.

La demande européenne EP-A-0 854 162 et la demande japonaise JP-A- 04/268 333 concernent également l'utilisation de triméthylsilylester de l'acide
15 triflique ou TMST dans la polymérisation de cyclosiloxanes.

KAZMIERSKI et al. décrivent, dans Am. Chem. Soc. , Div. Poly. Chem., (1998) 439, l'utilisation du silylester TMST associé à TFOH pour la polymérisation de 1,1 - diphenyl 3,3,5,5-tétraméthylcyclotrisiloxane.

En réalité, comme l'enseigne l'article de G. TOSKAS et al. dans Macromol. Chem.
20 Phys. , 196 (1995) 2715, le rôle du TMST ou de l'anhydride triflique dans les réactions de polymérisation de cyclosiloxanes n'est pas celui d'un catalyseur mais plutôt celui d'un inhibiteur de réaction parasite de cyclisation et de liaison entre chaînes polymères.

La publication de A.TREHAN et al. dans TETRAHEDRON LETTERS, Vol. 34. No 45, pages 7335-7338, 1993, décrit un nouveau catalyseur pour les réactions entre des
25 acétals et des nucléophiles silylés. Ce nouveau catalyseur est le triméthylsilylbis(fluorosulfonyl)imide.

Dans un tel état de la technique, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est d'améliorer significativement la catalyse, homogène ou hétérogène, des réactions de polymérisations industrielles par polycondensation de silanes ou de polysiloxanes à motifs
30 SiOH , ainsi que par polymérisation par ouvertures de cycles de cyclosiloxanes par exemple de type D3 ou D4.

L'amélioration visée est une amélioration en terme de maîtrise, de fiabilité et de productivité des procédés industriels de production de POS linéaires.

Un autre objectif visé au travers de l'amélioration du système catalytique, est de
35 parfaire la qualité des produits POS obtenus, d'optimiser la sécurité et de minimiser les impacts éco-toxiques des procédés industriels.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir le système catalytique permettant de donner au procédé sus-visé les spécifications énoncées ci-dessus.

S'étant fixé tous ces objectifs parmi d'autres, la demanderesse a eu le mérite d'isoler dans la famille des catalyseurs acides comprenant l'acide triflique et ses dérivés, un nouveau catalyseur tout à fait innovant et performant.

D'où il s'ensuit que la présente invention concerne tout d'abord un procédé de
5 préparation de polyorganosiloxanes (POS) par (a) polycondensation de monosilanes et/ou de siloxanes acycliques porteurs de motifs réactifs Si-OR avec $R = H$ ou alkyle, ou par (b) redistribution/polycondensation de composés siloxanes à base de cyclosiloxanes et/ou de siloxanes acycliques qui peuvent porter des motifs réactifs Si-OR tels que définis supra, Si-H ou Si-alcényle, en présence d'un catalyseur acide,
10 ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on met en oeuvre au moins un catalyseur de formule suivante (I) :



dans laquelle :

- 15 Δ m est un entier supérieur ou égal à 1, de préférence $1 \leq m \leq 100$, plus préférentiellement encore $1 \leq m \leq 10$, et tout spécialement $m = 1$;
- Δ n est un entier égal à 1 ou 2 et A représente OH, NH₂ ou NH avec:
 - (i) $n = 1$ et A = OH ou
 - (ii) $n = 1$ et A = NH₂ ou
 - 20 (iii) $n = 2$ et A = NH ;
- Δ avec la condition selon laquelle, quand ce catalyseur correspond à la formule I (i), il est supporté sur un matériau inerte, de préférence du noir de carbone, en quantité massique QM exprimée en % en poids par rapport à la masse totale (a) des monosilanes et/ou siloxanes
25 acycliques ou (b) des composés siloxanes de départ :
 - * $QM \leq 1,5$,
 - * de préférence $QM \leq 1$,
 - * de manière plus préférentielle $0,01 \leq QM \leq 1$.

Ce groupe particulier de catalyseurs de formule (I) permet d'obtenir avec une
30 cinétique élevée des polydiorganosiloxanes et notamment des polydiméthylsiloxanes ayant des degrés de polymérisation voulus.

Les polymérisations menées avec les dérivés d'acide triflique de formule (I) sont, à égales concentrations et dans les mêmes conditions qu'une catalyse classique à l'acide triflique, nettement plus rapides tout en conduisant à des POS de viscosité (masse
35 moléculaire) plus élevée et ayant un taux de volatils résiduels au moins égal.

Conformément à l'invention, les produits de départ ("monomères") sont choisis avantageusement dans le groupe comprenant :

✓ les silanols de formule (II) : $R^1 R^2 Si(OH)_2$,

- ✓ les oligo- ou polyorganosiloxanes linéaires hydroxylés (OPOS-1) de formule (III) : $\text{HO}(\text{R}^3\text{R}^4\text{SiO})_x\text{H}$,
 - ✓ les cycloorganosiloxanes (COS) de formule (IV) :

$$(\text{R}^5\text{R}^6\text{SiO})_y,$$
 - 5 ✓ les oligo- ou polyorganosiloxanes linéaires non hydroxylés (OPOS-2) de formule (V) :

$$\text{E}^1\text{E}^2\text{E}^3\text{SiO}-(\text{R}^7\text{R}^8\text{SiO})_z-\text{SiE}^4\text{E}^5\text{E}^6,$$
 - ✓ et leurs mélanges,
- avec les modalités complémentaires suivantes :
- 10 • les radicaux R^1 à R^4 , R^7 et R^8 et E^1 à E^6 dans les formules (II), (III), (V) ci-dessus sont identiques ou différents entre eux et sont choisis parmi les radicaux suivants : l'hydrogène, les alkyles en C_1 - C_{30} (de préférence en C_1 - C_{10}), les alcényles en C_2 - C_{30} (de préférence en C_2 - C_{10}), et les aryles éventuellement substitués - avantageusement par des halogènes - ; les
 - 15 radicaux méthyle, éthyle, propyle, phényle, vinyle, allyle et trifluoro-3,3,3-propyle étant particulièrement préférés,
 - les radicaux R^5 et R^6 dans la formule (IV) ci-dessus sont identiques ou différents entre eux et ont la même signification que celle indiquée dans le cadre des radicaux R^1 à R^4 , R^7 , R^8 et E^1 à E^6 , ou représentent encore
 - 20 un groupe OR^9 où R^9 est un atome d'hydrogène ou un alkyle en C_1 - C_5 (les radicaux méthyle, éthyle, propyle étant préférés),
 - les différents symboles x, y et z qui apparaissent dans les formules (III), (IV) et (V) sont des nombres entiers ou fractionnaires qui varient dans les intervalles suivants :
 - 25
 - OPOS-1 (III) : x = de 2 à 1000, de préférence de 2 à 500, et mieux de 2 à 100,
 - COS (IV) : y = de 3 à 12, de préférence de 3 à 8 et mieux de 3 à 5,
 - OPOS-2 (V) : z = de 2 à 1000, de préférence de 2 à 500 et mieux de 2 à 100.
 - 30 Les silanols de formule (II) sont par exemple des produits d'hydrolyse de chlorosilanes issus de la synthèse directe. Ces silanols de formule (II) tout comme les OPOS-1 de formule (III) peuvent également provenir de l'hydrolyse de précurseurs alcoxylés porteurs de motifs SiOR avec R = alkyle.
 - Les cycloorganosiloxanes COS de formule (IV) sont par exemple des produits de
 - 35 type D3 ou D4 qui réagissent selon un mécanisme d'ouverture de cycle (redistribution) et de polycondensation.

Suivant une caractéristique préférée de l'invention, on sélectionne comme produits de départ un mélange :

- ✓ de plusieurs COS (IV) entre eux, ou
- ✓ d'au moins un COS (IV) avec au moins un OPOS-1 (III) et/ou avec au moins un OPOS-2 (V),

mélange dans lequel les composés siloxanes utilisés possèdent des formules où les symboles R^3 à R^8 et E^1 à E^6 sont choisis dans le groupe formé par un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou un radical vinyle.

Suivant une caractéristique plus préférée, les mélanges suivants :

- d'octaméthyltétracyclosiloxane (D4) et d'hexaméthylidisiloxane (M2),
- d'hydrogénométhyltétracyclosiloxane (D'4) et de dihydrogénométhylidisiloxane (M2')
- de D4 et de D'4
- de vinylméthyltétracyclosiloxane ($D4^{Vi}$) et de divinyltétraméthylidisiloxane ($M2^{Vi}$)
- de polydiméthylsiloxane α , ω -dihydroxylé et de D4, un tel mélange étant contenu dans des hydrolysats (Silox) de chlorosilanes.
- de Silox et de M2
- de D4 et de M'2
- de D4, de M2 et de polyméthylhydrogénosiloxane à extrémités triméthylsilyle

sont tout spécialement sélectionnés.

Les Silox sont des mélanges d'oligo- ou polyorganosiloxane α , ω -dihydroxylé et de cyclosiloxanes. Ces mélanges sont issus de la synthèse directe des organochlorosilanes (synthèse de ROCHOW) et de l'hydrolyse des chlorosilanes obtenus.

Le fait de s'intéresser aux dérivés de l'acide triflique pour les utiliser comme catalyseur industriel de polymérisation de silicones, peut être assimilé à une démarche inventive à l'encontre d'un préjugé défavorable pesant sur l'acide triflique notamment en raison de la difficulté connue pour neutraliser cet acide (sel de TFOH très instable) et à son caractère corrosif.

Suivant un premier mode de mise en oeuvre correspondant à une catalyse hétérogène avec un catalyseur (I) répondant à la formule $I(i) : C_mF_{2m+1}SO_3H$, on met en oeuvre un catalyseur (I) qui est supporté sur un matériau inerte, de préférence le noir de carbone. On stoppe ensuite éventuellement la polymérisation par ajout d'un neutralisant de l'acide $I(i)$ et on élimine ensuite du milieu réactionnel le support comprenant le catalyseur $I(i)$. La préparation du catalyseur supporté sur un matériau inerte est réalisée généralement par simple addition du catalyseur (I) sur le support choisi, cette opération pouvant être

conduite au préalable ou bien au moment de la préparation du milieu réactionnel de polymérisation.

Les polymérisations menées avec cet acide triflique I(i) supporté, de préférence sur du noir de carbone sont intéressantes en ce qu'elles conduisent à un milieu plus facile à neutraliser en fin de polymérisation. En effet, par rapport à une catalyse en phase

5 homogène, l'acidité résiduelle est nettement inférieure et on peut obtenir ainsi des huiles de silicone présentant une meilleure stabilité à la température et au stockage.

Par ailleurs, ce système permet, toutes conditions égales, par ailleurs, des cinétiques de polymérisation nettement plus rapides que celles observées pour des catalyses

10 hétérogènes sur terre acide, tout en conduisant à des produits aux caractéristiques proches sur le plan de la viscosité et du taux de volatils.

De plus, la polymérisation selon ce premier mode de mise en oeuvre est possible à des températures allant de la température ambiante (23°C) à 150°C ou même davantage.

Suivant un deuxième mode de mise en oeuvre correspondant à une catalyse

15 hétérogène, on met en oeuvre un catalyseur (I) ou un mélange de catalyseurs (I) répondant à la (aux) formule(s) I(ii) $(C_mF_{2m+1}SO_2)NH_2$ et/ou I(iii) : $(C_mF_{2m+1}SO_2)_2NH$ et supporté(s) sur un matériau inerte, de préférence le noir de carbone. On stoppe ensuite éventuellement la polymérisation par ajout d'un neutralisant du (des) catalyseur(s) I(ii) et/ou I(iii) supporté(s), et on élimine enfin du milieu réactionnel le support comprenant

20 le(s) catalyseur(s) I(ii) et/ou I(iii).

Selon un troisième mode de mise en oeuvre correspondant à une catalyse en phase homogène, on met en oeuvre un catalyseur (I) ou un mélange de catalyseurs (I) répondant à la (aux) formule(s) I(ii) et/ou I(iii) sous forme liquide que l'on mélange au milieu réactionnel comprenant les produits de départ et l'on stoppe la polymérisation par ajout

25 d'un neutralisant du (des) catalyseur(s) (I) et éventuellement on filtre le milieu réactionnel pour éliminer les résidus solides.

Cette catalyse homogène avec du trifluorométhanesulfonimide (TFSI) permet une polymérisation rapide, notamment au regard d'une catalyse hétérogène sur terre acide, toutes conditions étant égales par ailleurs et pour des produits finals aux caractéristiques

30 proches.

En outre cette polymérisation catalysée au TFSI est possible à des températures allant de la température ambiante (23°C) à 150°C ou même davantage.

Il ressort ainsi que le catalyseur selon l'invention est du type soit hétérogène quand il s'agit de TFOH, soit hétérogène ou homogène quand il s'agit de TFSI.

35 Selon une modalité préférée de l'invention, on ajuste la concentration en catalyseur (CC) aux valeurs suivantes (concentration molaire en % par rapport à la totalité des

produits siliciés de départ) :

- intervalle large de variation de CC : $0,1 \leq CC \leq 10$,
- de préférence : $1 \leq CC \leq 8$,
- et plus préférentiellement encore : $3 \leq CC \leq 5$.

5 Il est hautement préférable, pour que la polymérisation se déroule correctement, que l'atmosphère réactionnelle soit exempte d'humidité. Ainsi, on travaille avantageusement sous atmosphère de gaz neutre par exemple l'argon ou l'azote.

La pression réactionnelle est avantageusement normale et la température peut aller de la température ambiante (23°C) à une température de 150°C ou davantage.

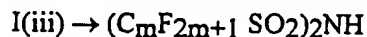
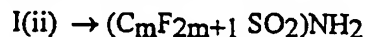
10 L'arrêt de la polymérisation est obtenu par une désactivation du catalyseur. Dès lors qu'il s'agit d'un catalyseur acide, la désactivation peut s'opérer à l'aide d'un neutralisant basique. Comme composé de ce type, on citera par exemple : le carbonate de sodium (Na_2CO_3) et le bicarbonate de sodium (NaHCO_3).

15 La neutralisation est d'autant plus nécessaire lorsqu'il s'agit d'une catalyse homogène puisque dans un tel cas de figure, contrairement à la catalyse hétérogène, on n'élimine pas le catalyseur en fin de réaction.

Avantageusement, la chaîne fluorée $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ peut être allongée de manière à augmenter l'acidité du catalyseur et subséquemment son efficacité.

20 Dans ce qui précède, il a été expliqué que le catalyseur selon l'invention, lorsqu'il s'agit d'une catalyse hétérogène, est supporté sur un matériau inerte, de préférence le noir de carbone. On ne sortirait pas du cadre de la présente invention, en réalisant, pour obtenir ce catalyseur supporté, un greffage des fonctions catalytiques des composés (I) de type TFOH ou TFSI sur des supports, par exemple du type résines polymères, argile, silice ou tout autre support solide stable et inerte dans les conditions de la présente invention.

25 Suivant un autre de ces aspects, la présente invention concerne un catalyseur utile pour la préparation de polyorganosiloxanes (POS) par (a) polycondensation de (mono)silanes et/ou de siloxanes acycliques porteurs de motifs réactifs Si-OR avec $R = H$ ou alkyle, ou par (b) redistribution / polycondensation de composés siloxanes à base de cyclosiloxanes et/ou de siloxanes acycliques qui peuvent porter des motifs réactifs Si-OR
30 tels que définis supra, Si-H ou Si-alcényle, en présence d'un catalyseur acide, ledit catalyseur étant caractérisé en ce qu'il comprend au moins un composé choisi parmi les composés de formules suivantes :



35 et leurs mélanges.

Le catalyseur TFSI selon l'invention I(ii) et I(iii) est nettement plus performant qu'un catalyseur classique du type H_2SO_4 ou TFOH en terme de cinétique réactionnelle. En outre, par rapport au TFOH, il permet d'obtenir des POS de viscosité (masse moléculaire)

plus élevée avec un taux de volatils résiduels plus faible, dans les mêmes conditions qualitatives et quantitatives. Par ailleurs, le TFSI est stable et facile à manipuler.

Les exemples qui suivent permettront de mieux appréhender le procédé et le catalyseur selon l'invention en faisant ressortir tous leurs avantages et les variantes
5 possibles de mise en oeuvre.

Les produits de départ choisis à titre non limitatif dans ces exemples sont l'octaméthylcyclsiloxane (D4) et un bloqueur de chaîne constitué par l'hexaméthylidisiloxane (M2).

10 EXEMPLES

Exemples 1 à 4 : polymérisation de D4 et M2 pour synthétiser une huile α,ω -bis(triméthylsilyl)polydiméthylsiloxane (PDMS) en présence d'un système catalytique témoin constitué par du TFOH ou d'un système catalytique selon l'invention à base de
15 TFSI I(iii)

A - mode opératoire :

Le D4 et le M2 (pureté molaire > 99,9 % par chromatographie en phase gazeuse) sont préalablement séchés 24 h sur sulfate de magnésium. Ils sont ensuite enfermés sous
20 vide d'argon, dégazés plusieurs fois, puis séchés sur tamis moléculaire 4 Å. Les catalyseurs TFOH (Produit RHODIA de pureté molaire > 99 %) et TFSI ($(CF_3SO_2)_2NH$ (produit SIGMA à 97 % de pureté molaire) sont conservés sous argon dans des récipients étanches et au réfrigérateur. Ils sont ensuite introduits sous atmosphère d'argon dans une boîte à gants puis utilisés directement.

25 Un ballon tricol de 250 ml, au préalable placé sous vide, puis mis sous argon, équipé d'une agitation magnétique, d'un système de chauffage et d'un septum pour les prélèvements de masse réactionnelle et l'injection du catalyseur et d'un système permettant la circulation d'argon est introduit dans une boîte à gants et sous atmosphère d'argon.

On introduit dans le ballon 100 g de D4 et 1,35 g de M2 à 25°C. On débute ($t = 0$ h)
30 la polymérisation par addition du catalyseur au monomère et au bloqueur à l'aide d'une seringue à 25° C en concentration de 4 % par rapport à D4 + M2 (molaire). Le mélange réactionnel est agité en continu. La polymérisation est alors soit menée à 25°C soit la température est progressivement élevée jusqu'à 100°C (montée en 10 min) pendant une durée de 5 h. La polymérisation est suivie au cours du temps par mesure de la viscosité de
35 l'huile correspondante non dévolatilisée sur des prélèvements successifs d'échantillons (10 ml) (à 0,5, 3 et 5 h de réaction).

L'arrêt de la réaction de polymérisation est réalisé grâce à l'addition d'un excès de bicarbonate de sodium (0,126 g - 1,5 mmole). Le mélange est alors directement filtré sur une terre neutre (clarcel) ou, pour les échantillons pour analyse, également après neutralisation (neutralisant : 0,0126 g - 0,15 mmole), sur un filtre Millipore 0,45 µm pour éliminer les résidus solides. On obtient une huile transparente et limpide dont on mesure aussitôt la viscosité et le taux de volatils sous étuve Chopin (1 g d'huile à 150°C / 2 h). Un taux d'acidité est également mesuré et il est inférieur à 2 mg / kg équivalent HCl.

B - conditions expérimentales et résultats :

Le type et la masse du catalyseur, la température de polymérisation (25 ou 100°C) et les résultats obtenus en terme de viscosité des huiles synthétisées avant dévolatilisation et en terme de pourcentage massique des volatils figurent dans le Tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1 : polymérisation du mélange de D4 et M2 et synthèse de l'huile α,ω -bis(triméthylsilyl)polydiméthylsiloxane catalysées par TFOH (témoins) et TFSI = I (iii).

| Exemples | 1 | 2 | 3 | 4 |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Catalyseur | TFOH | TFOH | TFSI | TFSI |
| M cata. (g) ¹⁾ | 0,203 | 0,203 | 0,380 | 0,380 |
| T _{polymérisation} (°C) | 25 | 100 | 25 | 100 |
| V25 _{1/2 h} ²⁾ | 211 | 222 | 258 | 291 |
| V25 _{1h} ²⁾ | 268 | 255 | 295 | 298 |
| V25 _{3h} ²⁾ | 290 | 265 | 298 | 306 |
| V25 _{5h} ²⁾ | 300 | 285 | 304 | 308 |
| GPC ³⁾ | | | | |
| Mn | 13360 | 11740 | 11570 | 11460 |
| Mw | 24310 | 23360 | 22810 | 22790 |
| Ip | 1,82 | 2 | 2 | 2 |
| Rendement ⁴⁾ (%) | 88,4 | 87,8 | 91,9 | 91,9 |
| V25 (PDMS final) ⁴⁾ | 449 | 441 | 467 | 458 |
| GPC (PDMS final) ⁴⁾ | | | | |
| Mn | 12310 | 12900 | 11275 | 12455 |
| Mw | 24835 | 24720 | 24150 | 23935 |
| Ip | 2 | 1,9 | 2,15 | 1,9 |
| DPn ⁴⁻⁵⁾ | | | | |
| par GPC | 164 | 172 | 154 | 153 |
| par RMN ²⁹ Si | 144 | 165 | 165 | 165 |
| par éthoxylation | 149 | 149 | 138 | 135 |
| → ~ M ⁶⁾ | 11188 | 11188 | 10374 | 10152 |

- 1) 0,0013 moles (4 % molaire par rapport à D4 + M2)
- 5 2) Viscosité (en mPa.s) à 25 °C après x heures (xh) de durée de réaction pour le PDMS obtenu avant dévolatilisation
- 3) analyse du PDMS par chromatographie par exclusion stérique ou GPC ("Gel Permeation Chromatography") avant dévolatilisation (sans élimination des composés de bas poids moléculaires)
- 10 4) analyse du PDMS après dévolatilisation (c'est-à-dire après élimination des composés de bas poids moléculaire)
- 5) degré de polymérisation DPn théorique = $4 [D4]/[M2] = 162$

- 6) M (masse réelle du PDMS de structure :
 $\text{Me}_3\text{SiO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{\text{DPn}}-\text{SiMe}_3$ et calculée à partir du DPn après éthoxylation.
Mw et Mn sont données en équivalents standard polystyrène.

- 5 Exemples 5 à 8 : polymérisation de D4 et de M2 pour synthétiser de l'huile α,ω -bis(triméthylsilyl)polydiméthylsiloxane à l'aide d'un système catalytique homogène à base d'acide triflique seul (témoin) ou à l'aide d'un système catalytique hétérogène constitué par de l'acide triflique TFOH supporté sur du noir de carbone (NC)

- 10 *A - mode opératoire :*

Le D4 et le M2 (pureté molaire > 99,9 % par chromatographie en phase gazeuse) sont préalablement séchés 24 h sur sulfate de magnésium. Ils sont ensuite enfermés sous vide d'argon, dégazés plusieurs fois, puis séchés sur tamis moléculaire 4 Å. Le catalyseur TFOH (Produit RHODIA de pureté molaire > 99 %) est conservé sous argon dans des
15 récipients étanches et au réfrigérateur. Le noir de carbone est un produit de CECA (Type 4S). Ils sont ensuite introduits sous atmosphère d'argon dans une boîte à gants puis utilisés directement.

Un ballon tricol de 250 ml, au préalable placé sous vide, puis mis sous argon, équipé d'une agitation magnétique, d'un système de chauffage et d'une entrée pour les
20 prélèvements de masse réactionnelle et l'introduction du catalyseur et d'un système permettant la circulation d'argon est introduit dans une boîte à gants et sous atmosphère d'argon.

On introduit dans le ballon 100 g de D4 et 1,35 g de M2 à 25° C. Dans le cas du système catalytique TFOH / NC, on introduit également le noir de carbone (0,26 g). On
25 débute (t = 0 h) la polymérisation par addition du catalyseur au monomère et au bloqueur à l'aide d'une seringue à 25° C en concentration de 4 ‰ par rapport à D4 + M2 (molaire). Le mélange réactionnel est agité en continu. La polymérisation est alors soit menée à 25° C soit la température est progressivement élevée jusqu'à 100°C (montée en 10 min) pendant une durée de 5 h. La polymérisation est suivie au cours du temps par mesure de la
30 viscosité de l'huile correspondante non dévolatilisée sur des prélèvements successifs d'échantillons (10 ml) (à 0,5, 3 et 5 h de réaction).

L'arrêt de la réaction de polymérisation est réalisé grâce à l'addition d'un excès de bicarbonate de sodium (0,126 g - 1,5 mmole). Le mélange est alors directement filtré sur
35 une terre neutre (clarcel) ou, pour les échantillons pour analyse, également après neutralisation (neutralisant : 0,0126 g - 0,15 mmole), sur un filtre Millipore 0,45 µm pour éliminer les résidus solides. On obtient une huile transparente et limpide dont on mesure aussitôt la viscosité et le taux de volatils sous étuve Chopin (1 g d'huile à 150° C/ 2h).

B - conditions expérimentales et résultats :

Le Tableau 2 ci-après donne le type et la masse du catalyseur, la température de polymérisation 25 ou 100° C, ainsi que les résultats en terme de viscosité des huiles obtenues avant dévolatilisation et en terme de pourcentage massique des volatils.

5

Tableau 2 : Polymérisation de D4 et M2 et synthèse de l'huile α,ω -bis(triméthylsilyl)polydiméthylsiloxane catalysées par TFOH seul (témoin) ou supporté sur du noir de carbone (NC)

| | Exemple 5 | Exemple 6 | Exemple 7 | Exemple 8 |
|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Catalyseur | TFOH seul | TFOH seul | TFOH/NC | TFOH/NC |
| M cata. (g) | 0,203 | 0,203 | 0,203 | 0,203 |
| T _{polymérisation} (°C) | 25 | 100 | 25 | 100 |
| V25 _{1/2h} (mPa.s)* | 290 | 255 | 253 | 284 |
| V25 _{3h} (mPa.s)* | 290 | 265 | 299 | 293 |
| V25 _{5h} (mPa.s)* | 300 | 285 | 303 | 295 |
| Acidité ** | 220 | 250 | 3 | 3 |
| Volatils à 5 h (% masse) | 11,40 | 11,40 | 10,93 | 10,88 |

10 * Viscosité mesurée à 25° C après x heures (x h) de polymérisation sur une huile non dévolatilisée.

** Acidité exprimée en mg / kg d'équivalents d'HCl. Elle est mesurée après addition du neutralisant.

15 Exemples comparatifs 9 à 12 : polymérisation de D4 et M2 pour synthétiser de l'huile α,ω -bis(triméthylsilyl)polydiméthylsiloxane à l'aide d'un système catalytique hétérogène constitué par une terre acide (tonsil)

A - mode opératoire :

20 Le mode opératoire utilisé pour une catalyse au Tonsil (produit TONSIL[®] OPTIMUM 210 FF de Süd-Chemie) est globalement identique à celui des exemples précédents (Appareillage, charges, température, polymérisation, prélèvements d'échantillons, filtration, analyses). Les seules différences concernent :

- l'introduction du catalyseur sans usage de seringue.

- la neutralisation qui est inutile : la filtration finale est suffisante pour éliminer le catalyseur sans traces résiduelles d'acidité dans le milieu (taux d'acidité < 3 mg/kg d'équivalent d'HCl).

5 *B - conditions expérimentales et résultats :*

Le Tableau 3 ci-après donne le type et la masse du catalyseur, la température de polymérisation (25° ou 100° C), et les résultats en terme de viscosité des huiles obtenues avant dévolatilisation et en terme de pourcentage massique des volatils.

10 Tableau 3 : Polymérisation de D4 et M2 et synthèse de l'huile α,ω -bis(triméthylsilyl)polydiméthylsiloxane catalysées par le Tonsil

| | Exemple 13 | Exemple 14 | Exemple 15 | Exemple 16 |
|----------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| M cata. (g) | 0,25 | 0,25 | 1 | 1 |
| T _{polymérisation} (°C) | 25 | 100 | 25 | 100 |
| V25 _{1/2h} (mPa.s)* | 2,3 | 6,5 | 2,3 | 46 |
| V25 _{3h} (mPa.s)* | 2,3 | 242 | 2,4 | 239 |
| V25 _{5h} (mPa.s)* | 2,3 | 254 | 2,5 | 247 |
| Acidité ** | 2 | 3 | 2 | 2 |
| Volatils à 5 h (% masse) | 99,15 | 12,10 | 97,50 | 12,10 |

* Viscosité mesurée à 25° C après x heures (x h) de polymérisation sur une huile non dévolatilisée.

15 ** Acidité exprimée en mg / kg d'équivalents d'HCl. Elle est mesurée après addition du neutralisant.

20 Des polymérisations analogues à 25° C à 100°C, conduites avec 0,5 g de Tonsil, confirment ces résultats.

REVENDEICATIONS

1 - Procédé de préparation de polyorganosiloxanes (POS) par (a) polycondensation de monosilanes et/ou de siloxanes acycliques porteurs de motifs réactifs Si-OR avec R = H ou alkyle, ou par (b) redistribution/polycondensation de composés siloxanes à base de cyclosiloxanes et éventuellement de siloxanes acycliques qui peuvent porter des motifs réactifs Si-OR tels que définis supra, Si-H ou Si-alcényle, en présence d'un catalyseur acide,

ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on met en œuvre au moins un catalyseur de formule suivante (I) :



dans laquelle :

Δ m est un entier supérieur ou égal à 1 ;

Δ n est un entier égal à 1 ou 2 et A représente OH, NH₂ ou NH avec :

(i) n = 1 et A = OH ou

(ii) n = 1 et A = NH₂ ou

(iii) n = 2 et A = NH ;

Δ avec les conditions selon lesquelles : • quand ce catalyseur correspond à la formule I (i), il est mis en présence d'un support inerte en quantité massique QM, exprimée en % en poids par rapport à la masse totale (a) des monosilanes et/ou siloxanes acycliques ou (b) des composés siloxanes de départ, qui est égale ou inférieure à 1,5 ; et • quand ce catalyseur correspond à la formule I (iii) : soit il est supporté sur un matériau inerte dans le cas de la préparation de polyorganosiloxanes (POS) par (a) polycondensation de monosilanes et/ou de siloxanes acycliques ou par (b) redistribution/polycondensation de composés siloxanes à base de cyclosiloxanes et éventuellement de siloxanes acycliques, soit il est utilisé sous forme liquide dans le cas de la préparation de polyorganosiloxanes (POS) par (b) redistribution/polycondensation de composés siloxanes à base de cyclosiloxanes et éventuellement de siloxanes acycliques.

2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que les produits de départ sont choisis dans le groupe comprenant :

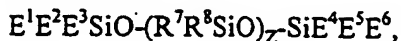
✓ les silanols de formule (II) : $R^1 R^2 Si(OH)_2$,

✓ les oligo- ou polyorganosiloxanes linéaires hydroxylés (OPOS-1) de formule (III) : $HO(R^3 R^4 SiO)_x H$,

✓ les cycloorganosiloxanes (COS) de formule (IV) :

✓ $(R^5 R^6 SiO)_y$,

- ✓ les oligo- ou polyorganosiloxanes linéaires non hydroxylés (OPOS-2) de formule (V) :



- ✓ et leurs mélanges,

5 avec les modalités complémentaires suivantes :

- les radicaux R^1 à R^4 , R^7 et R^8 et E^1 à E^6 dans les formules (II), (III), (V) ci-dessus sont identiques ou différents entre eux et sont choisis parmi les radicaux suivants : l'hydrogène, les alkyles en C_1 - C_{30} , les alcényles en C_2 - C_{30} et les aryles éventuellement substitués,
- 10 • les radicaux R^5 et R^6 dans la formule (IV) ci-dessus sont identiques ou différents entre eux et ont la même signification que celle indiquée dans le cadre des radicaux R^1 à R^4 , R^7 , R^8 et E^1 à E^6 , ou représentent encore un groupe OR^9 où R^9 est un atome d'hydrogène ou un alkyle en C_1 - C_3 ,
- les différents symboles x , y et z qui apparaissent dans les formules (III), (IV) et (V) sont des nombres entiers ou fractionnaires qui varient dans les intervalles suivants :
 - 15 ▪ OPOS-1 (III) : $x =$ de 2 à 1000,
 - COS (IV) : $y =$ de 3 à 12,
 - OPOS-2 (V) : $z =$ de 2 à 1000.

20

3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on sélectionne comme produits de départ un mélange :

- ✓ de plusieurs COS (IV) entre eux, ou
- ✓ d'au moins un COS (IV) avec au moins un OPOS-1 (III) et/ou avec au moins un OPOS-2 (V),

25

mélange dans lequel les composés siloxanes utilisés possèdent des formules où les symboles R^3 à R^8 et E^1 à E^6 sont choisis dans le groupe formé par un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou un radical vinyle.

30

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par les points suivants :

- le catalyseur (I), qui répond à la formule I(i) : $C_mF_{2m+1}SO_3H$ est supporté sur un matériau inerte,
- on stoppe éventuellement la polymérisation par ajout d'un neutralisant de l'acide I(i) supporté,
- 35 • on élimine ensuite du milieu réactionnel le support comprenant le catalyseur I(i).

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par les points suivants :

- le catalyseur (I) ou le mélange de catalyseur (I) répondant à la (aux) formule(s) I(ii) $(C_mF_{2m+1}SO_2)NH_2$ et/ou I(iii) $C_mF_{2m+1}SO_2)_2NH$ est supporté sur un matériau inerte,
- 5 • on stoppe éventuellement la polymérisation par ajout d'un neutralisant du (des) catalyseur(s) I(ii) et/ou I(iii) supporté(s),
- on élimine du milieu réactionnel le support comprenant le(s) catalyseur(s) I(ii) et/ou I(iii).

10 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé par les points suivants :

- on met en oeuvre un catalyseur ou le mélange de catalyseurs (I) répondant à la (aux) formule(s) I(ii) et/ou I(iii) sous forme liquide que l'on mélange au milieu réactionnel comprenant les produits de départ,
- 15 • on stoppe la polymérisation par ajout d'un neutralisant du (des) catalyseur(s) (I) et éventuellement on filtre le milieu réactionnel pour éliminer les résidus solides.

20 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on ajuste la concentration en catalyseur (CC) aux valeurs suivantes (concentration molaire en % par rapport à la totalité des produits siliciés de départ) : $0,1 \leq CC \leq 10$.

25 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 7 caractérisé en ce que la polymérisation est effectuée à une température allant de la température ambiante (23°C) à une température de 150°C.

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisé en ce qu'on sélectionne à titre de neutralisant au moins un composé à base de carbonate de sodium et/ou de bicarbonate de sodium.

30 10 - Catalyseur utile pour la préparation de polyorganosiloxanes (POS) par (a) polycondensation de (mono)silanes et/ou de siloxanes acycliques porteurs de motifs réactifs Si-OR avec $R = H$ ou alkyle, ou par (b) redistribution / polycondensation de composés siloxanes à base de cyclosiloxanes et éventuellement de siloxanes acycliques qui peuvent porter des motifs réactifs Si-OR tels que définis supra, Si-H ou Si-alcényle, en
35 présence d'un catalyseur acide, ledit catalyseur étant caractérisé en ce qu'il comprend au moins un composé choisi parmi les composés suivants :

- les composés de formule I(ii) $\rightarrow (C_mF_{2m+1}SO_2)NH_2$,
- et leurs mélanges avec les composés de formule I(iii) $\rightarrow (C_mF_{2m+1}SO_2)_2NH$.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. Application No
PCT/FR 00/03518

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G77/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | FR 2 303 040 A (MINNESOTA MINING & MFG) 1 October 1976 (1976-10-01) claims 1-9 page 4, paragraph 4 -page 6, line 35 page 10, line 16 | 1,2,6,10 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 200 (C-431), 27 June 1987 (1987-06-27) & JP 62 020531 A (TORAY SILICONE CO LTD), 29 January 1987 (1987-01-29) abstract | 1 |
| A | US 4 448 927 A (FALENDER JAMES R ET AL) 15 May 1984 (1984-05-15) claim 1 column 5, line 41 - line 57 column 6, line 13 - line 58 | 1 |
| -/-- | | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 March 2001

Date of mailing of the international search report

22/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte Application No
PCT/FR 00/03518

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | US 4 222 952 A (VICK STEVEN C) 16 September 1980 (1980-09-16) claim 1 column 4, line 1 - line 60 ----- | 1 |
| A | US 5 223 595 A (SCHOEFFBERGER SILVIA ET AL) 29 June 1993 (1993-06-29) claims 1,2 column 2, line 65 -column 3, line 25 ----- | 1 |
| A | EP 0 031 063 A (BAYER AG) 1 July 1981 (1981-07-01) claim 1 page 1, line 1 - line 6 ----- | 1 |
| A | EP 0 065 925 A (RHONE POULENC SPEC CHIM) 1 December 1982 (1982-12-01) claim 1 page 2, line 10 - line 21 page 3, line 9 -page 4, line 34 ----- | 1 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/03518

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|--|--|
| FR 2303040 A | 01-10-1976 | US 4020043 A CA 1091380 A DE 2609150 A GB 1546888 A IT 1064112 B JP 932795 C JP 51112899 A JP 53011559 B ZA 7601160 A SU 665810 A US 4167617 A | 26-04-1977 09-12-1980 30-09-1976 31-05-1979 18-02-1985 14-11-1978 05-10-1976 22-04-1978 23-02-1977 30-05-1979 11-09-1979 |
| JP 62020531 A | 29-01-1987 | NONE | |
| US 4448927 A | 15-05-1984 | AU 565015 B AU 2556384 A BR 8401138 A CA 1250071 A DE 3480346 D EP 0120645 A JP 1474154 C JP 59176322 A JP 63025018 B KR 9204606 B NZ 207212 A ZA 8401175 A | 03-09-1987 20-09-1984 23-10-1984 14-02-1989 07-12-1989 03-10-1984 18-01-1989 05-10-1984 24-05-1988 11-06-1992 08-08-1986 24-04-1985 |
| US 4222952 A | 16-09-1980 | AT 2438 T CA 1165768 A DE 3061887 D EP 0021683 A JP 1229059 C JP 56005827 A JP 59004446 B | 15-03-1983 17-04-1984 17-03-1983 07-01-1981 19-09-1984 21-01-1981 30-01-1984 |
| US 5223595 A | 29-06-1993 | DE 4116014 A DE 59201700 D EP 0508490 A ES 2069928 T JP 2114348 C JP 5132555 A JP 7039495 B | 26-11-1992 27-04-1995 14-10-1992 16-05-1995 06-12-1996 28-05-1993 01-05-1995 |
| EP 0031063 A | 01-07-1981 | DE 2951801 A JP 56098234 A US 4310679 A | 02-07-1981 07-08-1981 12-01-1982 |
| EP 0065925 A | 01-12-1982 | FR 2505850 A BR 8202719 A DE 3266994 D ES 512087 D ES 8401503 A JP 1315822 C JP 58021427 A JP 60044329 B US 4426508 A US 4508845 A | 19-11-1982 19-04-1983 28-11-1985 01-07-1983 01-03-1984 15-05-1986 08-02-1983 03-10-1985 17-01-1984 02-04-1985 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Det. internationale No

PCT/FR 00/03518

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08G77/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|---|-------------------------------|
| X | FR 2 303 040 A (MINNESOTA MINING & MFG) 1 octobre 1976 (1976-10-01) revendications 1-9 page 4, alinéa 4 - page 6, ligne 35 page 10, ligne 16 | 1,2,6,10 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 200 (C-431), 27 juin 1987 (1987-06-27) & JP 62 020531 A (TORAY SILICONE CO LTD), 29 janvier 1987 (1987-01-29) abrégé | 1 |
| A | US 4 448 927 A (FALENDER JAMES R ET AL) 15 mai 1984 (1984-05-15) revendication 1 colonne 5, ligne 41 - ligne 57 colonne 6, ligne 13 - ligne 58 | 1 |
| -/- | | |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 mars 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/03/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Depijper, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den
PCT/FR 00/03518

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|--|-------------------------------|
| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| A | US 4 222 952 A (VICK STEVEN C) 16 septembre 1980 (1980-09-16) revendication 1 colonne 4, ligne 1 - ligne 60 | 1 |
| A | US 5 223 595 A (SCHOEFFBERGER SILVIA ET AL) 29 juin 1993 (1993-06-29) revendications 1,2 colonne 2, ligne 65 - colonne 3, ligne 25 | 1 |
| A | EP 0 031 063 A (BAYER AG) 1 juillet 1981 (1981-07-01) revendication 1 page 1, ligne 1 - ligne 6 | 1 |
| A | EP 0 065 925 A (RHONE POULENC SPEC CHIM) 1 décembre 1982 (1982-12-01) revendication 1 page 2, ligne 10 - ligne 21 page 3, ligne 9 - page 4, ligne 34 | 1 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux familles de brevets

Den. Nationale No

PCT/FR 00/03518

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|--|--|
| FR 2303040 A | 01-10-1976 | US 4020043 A CA 1091380 A DE 2609150 A GB 1546888 A IT 1064112 B JP 932795 C JP 51112899 A JP 53011559 B ZA 7601160 A SU 665810 A US 4167617 A | 26-04-1977 09-12-1980 30-09-1976 31-05-1979 18-02-1985 14-11-1978 05-10-1976 22-04-1978 23-02-1977 30-05-1979 11-09-1979 |
| JP 62020531 A | 29-01-1987 | AUCUN | |
| US 4448927 A | 15-05-1984 | AU 565015 B AU 2556384 A BR 8401138 A CA 1250071 A DE 3480346 D EP 0120645 A JP 1474154 C JP 59176322 A JP 63025018 B KR 9204606 B NZ 207212 A ZA 8401175 A | 03-09-1987 20-09-1984 23-10-1984 14-02-1989 07-12-1989 03-10-1984 18-01-1989 05-10-1984 24-05-1988 11-06-1992 08-08-1986 24-04-1985 |
| US 4222952 A | 16-09-1980 | AT 2438 T CA 1165768 A DE 3061887 D EP 0021683 A JP 1229059 C JP 56005827 A JP 59004446 B | 15-03-1983 17-04-1984 17-03-1983 07-01-1981 19-09-1984 21-01-1981 30-01-1984 |
| US 5223595 A | 29-06-1993 | DE 4116014 A DE 59201700 D EP 0508490 A ES 2069928 T JP 2114348 C JP 5132555 A JP 7039495 B | 26-11-1992 27-04-1995 14-10-1992 16-05-1995 06-12-1996 28-05-1993 01-05-1995 |
| EP 0031063 A | 01-07-1981 | DE 2951801 A JP 56098234 A US 4310679 A | 02-07-1981 07-08-1981 12-01-1982 |
| EP 0065925 A | 01-12-1982 | FR 2505850 A BR 8202719 A DE 3266994 D ES 512087 D ES 8401503 A JP 1315822 C JP 58021427 A JP 60044329 B US 4426508 A US 4508845 A | 19-11-1982 19-04-1983 28-11-1985 01-07-1983 01-03-1984 15-05-1986 08-02-1983 03-10-1985 17-01-1984 02-04-1985 |